

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-188343
(P2001-188343A)

(43)公開日 平成13年7月10日(2001.7.10)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
G 0 3 F 7/038	6 0 1	G 0 3 F 7/038	6 0 1 2 H 0 2 5
C 0 8 K 5/00		C 0 8 K 5/00	4 J 0 0 2
5/06		5/06	
C 0 8 L 45/00		C 0 8 L 45/00	
51/06		51/06	
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 12 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願平11-373959

(22)出願日 平成11年12月28日(1999.12.28)

(71)出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72)発明者 小出村 順司

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 感光性樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 平坦性、耐熱性、透明性、耐薬品性等の諸性能に優れるとともに、低誘電性に優れた微細なパターン状薄膜を容易に形成することができる感光性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 脂環式オレフィン重合体に、アミド基やカルボキシル基のごとき酸誘導体型残基を有する化合物を変性反応させて得られるアルカリ可溶性脂環式オレフィン重合体、アルコキシメチル化メラミンやアルコキシメチル化グリコールウリルのごとき架橋剤、及びハロゲン含有トリアジン化合物のごとき光酸発生剤を含有する感光性樹脂組成物を得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 脂環式オレフィン重合体に、酸性基を有する化合物又は酸誘導体型残基を有する化合物を変性反*

$$-CH_n OR^1$$

〔式(1)中、 R^1 は水素原子またはアルキル基である。 n は1又は2(なお、 n が1のときは2価の官能基になる。)である。〕



〔式(2)中、 R^1 は水素原子またはアルキル基である。〕

【請求項3】 請求項1又は2記載の感光性樹脂組成物を硬化してなる絶縁膜。

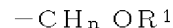
【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、感光性組成物に関する。さらに詳しくは、電子部品に用いられる保護膜等を形成するための材料、または層間絶縁膜、特に、液晶表示素子、集積回路素子、固体撮像素子等の層間絶縁膜を形成するための材料として好適な低誘電性の感光性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に、液晶表示素子、集積回路素子、固体撮像素子等の電子部品や、液晶ディスプレイ用カラーフィルターなどには、その劣化や損傷を防止するための保護膜、素子表面や配線を平坦化するための平坦化膜、電気絶縁性を保つための絶縁膜等が設けられている。また、薄膜トランジスタ(以下、「TFT」と記す。)型液晶表示素子や集積回路素子には、層状に配置される配線の間を絶縁するために層間絶縁膜が設けられている。しかし、従来知られている電子部品用の絶縁膜形成用の熱硬化性材料を用いて、例えば層間絶縁膜を形成する場合には、必要とするパターン形状の層間絶縁膜を得るための工程数が多くしかも十分な平坦性を有する層間絶縁膜が得られないという問題があるため、微細なパターンニング可能な新しい感光性絶縁膜形成材料の開発が求められてきた。また、近年、配線やデバイスの高密度化にともない、これらの材料に低誘電性が求められる★



〔式(1)中、 R^1 は水素原子またはアルキル基である。 n は1又は2(なお、 n が1のときは2価の官能基になる。)である。〕

【0006】

【発明の実施の形態】本発明の感光性組成物は、アルカリ可溶性脂環式オレフィン重合体、架橋剤及び光酸発生剤を含有するものである。

【0007】本発明に好適に用いられるアルカリ可溶性脂環式オレフィン重合体は、脂環式オレフィン重合体に、酸性基を有する化合物又は酸誘導体型残基を有する化合物を、変性反応させて得られるものである。脂環式オレフィン重合体は、脂環式構造を有するオレフィンの☆50

* 応させて得られるアルカリ可溶性脂環式オレフィン重合体、式(1)で表される基を有する架橋剤、及び光酸発生剤を含有する感光性樹脂組成物。

(1)

※【請求項2】 アルカリ可溶性脂環式オレフィン重合体、式(2)で表される基を有する架橋剤、及び光酸発生剤を含有する感光性樹脂組成物。

(2)

★ ようになってきた。

10 【0003】このような要求に応えられるものとして、エステル基含有のノルボルネン系単量体を開環重合し、水素添加した後、エステル基部分を加水分解して得られるアルカリ可溶性環状オレフィン重合体、架橋剤及び感放射線性酸発生剤とを含有する組成物が提案されている(特開平11-52574号)。しかし、この樹脂組成物を用いた場合でも、感光後の現像において、十分に未露光部分を取り除くことができず、高密度のパターニングが困難であった。

【0004】

20 【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、平坦性、耐熱性、透明性、耐薬品性等の諸性能に優れるとともに、低誘電性に優れた微細なパターン状薄膜を容易に形成することができる感光性樹脂組成物を提供することにある。本発明者は、上記目的を達成するべく検討した結果、脂環式オレフィン重合体に酸性基を有する化合物を変性反応させて得られるアルカリ可溶性脂環式オレフィン重合体と、特定の架橋剤と、光酸発生剤とを含有する組成物を用いることによって、本発明の目的を達成できることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに到った。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、脂環式オレフィン重合体に、酸性基を有する化合物又は酸誘導体型残基を有する化合物を変性反応させて得られるアルカリ可溶性脂環式オレフィン重合体、式(1)で表される基を有する架橋剤、及び光酸発生剤を含有する感光性樹脂組成物が提供される。

(1)

☆ 重合体である。脂環式構造としては、シクロアルカン構造やシクロアルケン構造などが挙げられるが、機械的強度、耐熱性などの観点から、シクロアルカン構造、殊にノルボルナン構造が好ましい。また、脂環式構造としては、単環、多環、縮合多環、橋かけ環、これらの組み合わせ多環などが挙げられる。脂環式構造を構成する炭素原子数は、格別な制限はないが、通常4〜30個、好ましくは5〜20個、より好ましくは5〜15個の範囲であるときに、機械的強度、耐熱性、及び成形性の諸特性が高度にバランスされ好適である。また、本発明で使用される脂環式オレフィン重合体は、通常、熱可塑性のものである。

【0008】脂環式オレフィン重合体は、通常、脂環式構造を有するオレフィン（以下、脂環式オレフィンということがある。）由来の繰返し単位を含有する。脂環式オレフィン重合体中の脂環式オレフィン由来の繰返し単位の割合は、使用目的に応じて適宜選択されるが、通常30～100重量%、好ましくは50～100重量%、より好ましくは70～100重量%である。脂環式オレフィン由来の繰返し単位の割合が過度に少ないと、耐熱性に劣り好ましくない。脂環式オレフィン由来の繰返し単位以外の繰返し単位としては、格別な限定はなく、使用目的に応じて適宜選択される。

【0009】本発明で用いられる脂環式オレフィン重合体として、極性基を有するものも挙げられる。極性基としては、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アルコキシル基、エポキシ基、グリシジル基、オキシカルボニル基、カルボニル基、アミノ基、エステル基、カルボン酸無水物基などが挙げられる。

【0010】脂環式オレフィン重合体は、通常、脂環式オレフィンを付加重合又は開環重合し、そして必要に応じて不飽和結合部分を水素化することによって、或いは芳香族オレフィンを付加重合し、そして該重合体の芳香環部分を水素化することによって得られる。

【0011】脂環式オレフィン重合体を得るために使用される脂環式オレフィンとしては、ビシクロ〔2.2.1〕-ヘプト-2-エン（慣用名：ノルボルネン）、5-メチル-ビシクロ〔2.2.1〕-ヘプト-2-エン、5,5-ジメチル-ビシクロ〔2.2.1〕-ヘプト-2-エン、5-エチル-ビシクロ〔2.2.1〕-ヘプト-2-エン、5-ブチル-ビシクロ〔2.2.1〕-ヘプト-2-エン、5-ヘキシル-ビシクロ〔2.2.1〕-ヘプト-2-エン、5-オクチル-ビシクロ〔2.2.1〕-ヘプト-2-エン、5-オクタデシル-ビシクロ〔2.2.1〕-ヘプト-2-エン、5-エチリデン-ビシクロ〔2.2.1〕-ヘプト-2-エン、5-メチリデン-ビシクロ〔2.2.1〕-ヘプト-2-エン、5-ビニル-ビシクロ〔2.2.1〕-ヘプト-2-エン、

【0012】5-プロペニル-ビシクロ〔2.2.1〕-ヘプト-2-エン、5-メトキシカルビニル-ビシクロ〔2.2.1〕-ヘプト-2-エン、5-シアノ-ビシクロ〔2.2.1〕-ヘプト-2-エン、5-メチル-5-メトキシカルボニル-ビシクロ〔2.2.1〕-ヘプト-2-エン、5-エトキシカルボニル-ビシクロ〔2.2.1〕-ヘプト-2-エン、ビシクロ〔2.2.1〕-ヘプト-5-エニル-2-メチルプロピオネイト、ビシクロ〔2.2.1〕-ヘプト-5-エニル-2-メチルオクタネイト、

【0013】ビシクロ〔2.2.1〕-ヘプト-2-エン-5,6-ジカルボン酸無水物、5-ヒドロキシメチルビシクロ〔2.2.1〕-ヘプト-2-エン、5,6

-ジ（ヒドロキシメチル）-ビシクロ〔2.2.1〕-ヘプト-2-エン、5-ヒドロキシ-1-プロピルビシクロ〔2.2.1〕-ヘプト-2-エン、5,6-ジカルボキシービシクロ〔2.2.1〕-ヘプト-2-エン、ビシクロ〔2.2.1〕-ヘプト-2-エン-5,6-ジカルボン酸イミド、5-シクロペンチル-ビシクロ〔2.2.1〕-ヘプト-2-エン、5-シクロヘキシル-ビシクロ〔2.2.1〕-ヘプト-2-エン、5-シクロヘキセニル-ビシクロ〔2.2.1〕-ヘプト-2-エン、5-フェニル-ビシクロ〔2.2.1〕-ヘプト-2-エン、

【0014】トリシクロ〔4.3.0.1^{2,5}〕デカ-3,7-ジエン（慣用名：ジシクロペンタジエン）、トリシクロ〔4.3.0.1^{2,5}〕デカ-3-エン、トリシクロ〔4.4.0.1^{2,5}〕ウンデカ-3,7-ジエン、トリシクロ〔4.4.0.1^{2,5}〕ウンデカ-3,8-ジエン、トリシクロ〔4.4.0.1^{2,5}〕ウンデカ-3-エン、テトラシクロ〔7.4.0.1^{10,13}.0^{2,7}〕-トリデカ-2,4,6-11-テトラエン（別名：1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン）、テトラシクロ〔8.4.0.1^{11,14}.0^{3,8}〕-テトラデカ-3,5,7,12-11-テトラエン（別名：1,4-メタノ-1,4,4a,5,10,10a-ヘキサヒドロアントラセン）、

【0015】テトラシクロ〔4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}〕-ドデカ-3-エン（慣用名：テトラシクロドデセン）、8-メチル-テトラシクロ〔4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}〕-ドデカ-3-エン、8-エチル-テトラシクロ〔4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}〕-ドデカ-3-エン、8-メチリデン-テトラシクロ〔4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}〕-ドデカ-3-エン、8-エチリデン-テトラシクロ〔4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}〕-ドデカ-3-エン、8-ビニル-テトラシクロ〔4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}〕-ドデカ-3-エン、8-プロペニル-テトラシクロ〔4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}〕-ドデカ-3-エン、8-メトキシカルボニル-テトラシクロ〔4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}〕-ドデカ-3-エン、8-メチル-8-メトキシカルボニル-テトラシクロ〔4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}〕-ドデカ-3-エン、8-ヒドロキシメチル-テトラシクロ〔4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}〕-ドデカ-3-エン、8-カルボキシー-テトラシクロ〔4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}〕-ドデカ-3-エン、

【0016】8-シクロペンチル-テトラシクロ〔4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}〕-ドデカ-3-エン、8-シクロヘキシル-テトラシクロ〔4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}〕-ドデカ-3-エン、8-シクロヘキセニル-テトラシクロ〔4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}〕-ドデカ-3-エン、

7, 10]ーードデカ-3-エン、8-フェニル-テトラシクロ〔4, 4, 0, 12, 5, 17, 10]ーードデカ-3-エン、ペンタシクロ〔6, 5, 1, 13, 6, 02, 7, 09, 13]ペンタデカ-3, 10-ジエン、ペンタシクロ〔7, 4, 0, 13, 6, 110, 13, 02, 7]ーペンタデカ-4, 11-ジエン、

【0017】5-フェニルビシクロ〔2, 2, 1]ヘプト-2-エン、テトラシクロ〔6, 5, 0, 12, 5, 08, 13]トリデカ-3, 8, 10, 12-テトラエン(1, 4-メタノ-1, 4, 4a, 9a-テトラヒドロフルオレンともいう)、テトラシクロ〔6, 6, 0, 12, 5, 18, 13]テトラデカ-3, 8, 10, 12-テトラエン(1, 4-メタノ-1, 4, 4a, 5, 10, 10a-ヘキサヒドロアントラセンともいう)のごときノルボルネン系単量体；

【0018】シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、3, 4-ジメチルシクロペンテン、3-メチルシクロヘキセン、2-(2-メチルブチル)-1-シクロヘキセン、シクロオクテン、3a, 5, 6, 7a-テトラヒドロ-4, 7-メタノ-1H-インデン、シクロヘプテンのごとき単環のシクロアルケン；ビニルシクロヘキセンやビニルシクロヘキサンのごときビニル系脂環式炭化水素系単量体；シクロペンタジエン、シクロヘキサジエンのごとき脂環式共役ジエン系モノマー；などが挙げられる。

【0019】芳香族オレフィンとしては、スチレン、 α -メチルスチレン、ジビニルベンゼン、ビニルナフタレン、ビニルトルエンなどが挙げられる。

【0020】脂環式オレフィン及び／又は芳香族オレフィンは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0021】脂環式オレフィン重合体は、前記脂環式オレフィン及び／又は芳香族オレフィンと、これらと共重合可能な単量体とを共重合して得られるものであってもよい。脂環式オレフィン又は芳香族オレフィンと共重合可能な単量体としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4, 4-ジメチル-1-ヘキセン、4, 4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどの炭素数2~20のエチレンまたは α -オレフィン；1, 4-ヘキサジエン、4-メチル-1, 4-ヘキサジエン、5-メチル-1, 4-ヘキサジエン、1, 7-オクタジエンなどの非共役ジエン；等が挙げられる。これらの単量体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0022】脂環式オレフィン又は／及び芳香族オレフィンの重合方法及び必要に応じて行われる水素添加の方法は、格別な制限はなく、公知の方法に従って行うことができる。

【0023】脂環式オレフィン重合体の具体例としては、例えば、ノルボルネン系単量体の開環重合体及びその水素添加物、ノルボルネン系単量体の付加重合体、ノルボルネン系単量体とビニル化合物との付加重合体、単環シクロアルケン重合体、脂環式共役ジエン重合体、ビニル系脂環式炭化水素重合体及びその水素添加物、芳香族オレフィン重合体の芳香環水素添加物などが挙げられる。これらの中でも、ノルボルネン系単量体の開環重合体及びその水素添加物、ノルボルネン系単量体の付加重合体、ノルボルネン系単量体とビニル化合物との付加重合体、芳香族オレフィン重合体の芳香環水素添加物が好ましく、特にノルボルネン系単量体の開環重合体の水素添加物が好ましい。前記の脂環式オレフィン重合体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0024】本発明に用いる、酸性基含有化合物又は酸誘導体型残基含有化合物は、酸性基又は酸誘導体型残基を有する化合物である。酸性基又は酸誘導体型残基としては、カルボキシル基、エステル基、アミド基、分子内又は分子間でカルボキシル基が脱水縮合したもの(以下、酸無水物基という。)が例示できる。これらのうち、カルボキシル基又はアミド基が、殊にカルボキシル基及びアミド基が併存しているものが好ましい。

【0025】酸性基又は酸誘導体型残基を有する化合物の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、 α -エチルアクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、エンドシス-ビシクロ〔2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸、メチル-エンドシス-ビシクロ〔2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸などの不飽和カルボン酸化合物及びこれらのエステル又はアミド；無水マレイン酸、クロロ無水マレイン酸、ブテニル無水コハク酸、テトラヒドロ無水フタル酸、無水シトラコン酸などの不飽和カルボン酸無水物などが挙げられる。これらのうち、無水マレイン酸が好ましい。

【0026】脂環式オレフィン重合体と酸性基又は酸誘導体型残基を有する化合物との変性反応は、公知の方法によって行うことができる。該変性反応は、通常、ラジカル開始剤の存在下に脂環式オレフィン重合体と酸性基又は酸誘導体型残基を有する化合物とを共存させることにより行う。

【0027】ラジカル開始剤としては、ベンゾイルペルオキシド、ジクロルベンゾイルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ペルオキシドベンゾエート)ヘキシン-3, 1, 4-ビス(tert-ブチル

ペルオキシイソプロピル)ベンゼン、ラウロイルペルオキシド、tert-ブチルペルアセテート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキサン-3,2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキサン、tert-ブチルペルベンゾエート、tert-ブチルペルフェニルアセテート、tert-ブチルペルイソブチレート、tert-ブチルペルsec-オクトエート、tert-ブチルペルピバレート、クミルペルピバレート、tert-ブチルペルジエチルアセテートなどを挙げることができる。さらに本発明においては、ラジカル開始剤としてアゾ化合物を使用することもできる。アゾ化合物の具体的な例としては、アゾビスイソブチロニトリル及びジメチルアゾイソブチレートを挙げることができる。これらラジカル開始剤のうち有機ペルオキシド、有機ペルエステルなどが好適に使用される。

【0028】これらのラジカル開始剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。ラジカル開始剤の使用割合は、脂環式オレフィン重合体100重量部に対して通常0.001~50重量部、好ましくは0.01~40重量部、より好ましくは0.1~30重量部の範囲である。

【0029】変性反応の条件は、特に限定されず、例えば、反応温度は、通常0~400℃、好ましくは60~300℃、より好ましくは80~200℃で、反応時間は、通常1分~24時間、好ましくは30分~10時間の範囲である。

【0030】変性率は、重合体がアルカリ可溶性を呈する程度にする。アルカリ可溶性を呈するためには、重合体中の総単量体単位数を基準として、通常10~200モル%、好ましくは30~150モル%、より好ましくは50~100モル%、特に好ましくは60~80モル%の範囲である。変性率がこの範囲にあるときに、低誘電性、透明性、耐熱性、耐溶剤性、現像性及び表面硬度特性等の特性が高度にバランスされ好適である。

【0031】変性率は、下式で表される。

$$\text{変性率(モル\%)} = (X/Y) \times 100$$

X: 酸性基又は酸誘導体型残基を有する化合物による重合体中の変性基の全モル数

Y: 重合体の総単量体単位数

Xは、アルカリ可溶性脂環式オレフィン重合体中の変性残基全モル数であるので、¹H-NMRにより測定することができる。Yは、該重合体の重量平均分子量(Mw)/単量体の分子量に等しい。共重合の場合には、単量体の分子量は、単量体混合物の平均分子量とする。 *

$$>CHOR^1$$

式(2)中、R¹は水素原子またはアルキル基である。

【0037】本発明に好適な架橋剤は、式(1)の基を分子中に少なくとも2個有するものである。また、式(1)の基が窒素原子に結合したもの、すなわちN-メ

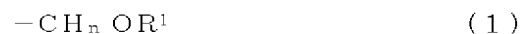
*【0032】本発明に使用されるアルカリ可溶性脂環式オレフィン重合体が、酸無水物基を有する化合物又はエステル基を有する化合物を脂環式オレフィン重合体に変性させたものである場合には、変性反応で導入された酸無水物基又はエステル基を加水分解又はアミド化することが好ましい。

【0033】加水分解又はアミド化を促進させるために使用する化合物として、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム;トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン;等が挙げられる。これらのうち、金属水酸化物が好ましい。また、加水分解又はアミド化するために使用する化合物として、水;メチルアミン、エチルアミン、ブチルアミン、ペンチルアミン、アリルアミン、ジアリルアミン、ビニルアミン;ジメチルアミン、ジプロピルアミンのごときアミン;などが挙げられる。これらのうち、第一級アミン、殊に不飽和炭素-炭素結合を有する第一級アミンが好ましい。

【0034】本発明に使用されるアルカリ可溶性脂環式オレフィン重合体の分子量は、使用目的に応じて適宜選択されるが、トルエン、テトラヒドロフラン(THF)、クロロホルムのいずれかを溶媒とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)で、通常3,000~500,000、好ましくは5,000~100,000、より好ましくは7,000~50,000の範囲である。環構造含有重合体の重量平均分子量(Mw)がこの範囲にあるときに、現像性、平坦性、耐溶剤性、耐熱性及び強度特性に特に優れ好適である。

【0035】本発明に使用される環構造含有重合体のガラス転移温度は、格別な限定はないが、通常50℃以上、好ましくは80℃以上、より好ましくは100℃以上であるときに耐熱性に優れ好適である。

【0036】本発明に用いる架橋剤は式(1)で表される基を有する化合物である。



式(1)中の、R¹は水素原子またはアルキル基である。アルキル基の炭素数は好ましくは1~6、より好ましくは1~4である。また、nは1又は2、好ましくは2である。なお、nが1のときは2価の官能基になる。

なお、式(2)で表される基を有する化合物を用いた場合には、変性反応で得られたアルカリ可溶性脂環式オレフィン重合体だけに限定されず、他の方法(例えば、特開平11-52574号)で得られたアルカリ可溶性脂環式オレフィン重合体にも適用できる。

$$(2)$$

*チロール基および/またはN-アルコキシメチル基を含有する化合物が好適である。一分子中に式(1)の基が2個以上あるときは、それらの基のR¹は同一でも異なってもよい。

【0038】該架橋剤の具体例として、N, N, N', N', N'', N'''-(ヘキサアルコキシメチル)メラミンのごときアルコキシメチル化メラミン; N, N', N'', N'''-(テトラアルコキシメチル)グリコールウリルのごときアルコキシメチル化グリコールウリル; 1, 4-ジ- (ヒドロキシメチル) シクロヘキサン、1, 4-ジ- (ヒドロキシメチル) ノルボルナン; 1, 3, 4-トリヒドロキシシクロヘキサンなどが挙げられる。これらのうち、N, N, N', N', N'', N'''-(ヘキサメトキシメチル)メラミン又はN, N', N'', N'''-(テトラアルコキシメチル)グリコールウリルが好ましい。

【0039】光架橋性、耐熱性および耐溶剤性のバランスに優れ、低誘電率の硬化物が得られる点から、アルコキシメチル化メラミンとアルコキシメチル化グリコールウリルとを混合して用いることもできる。この場合、重量比〔アルコキシメチル化メラミン/アルコキシメチル化グリコールウリル〕は、通常5/95~95/5、好ましくは10/90~90/10である。

【0040】架橋剤の量は、アルカリ可溶性脂環式オレフィン重合体100重量部に対して、通常、10~50重量部であり、好ましくは5~50重量部、特に好ましくは10~40重量部である。架橋剤が少なすぎると、露光部の架橋密度が十分でなくなり、その結果、形成されるパターンが膨潤したり、剥離したりし、解像度を低下させる。また高温架橋後の硬化物の耐溶剤性および耐耐熱性に劣るものとなる場合がある。逆に、多すぎると、未露光部分においても架橋反応が進行し、形成されるパターン性状が悪化する場合がある。

【0041】本発明に用いる光酸発生剤は、光に感応してブレンステッド酸又はルイス酸を生成する物質である。例えば、オニウム塩、ハロゲン化有機化合物、キノンジアジド化合物、 α , α -ビス(スルホニル)ジアゾメタン化合物、 α -カルボニル- α -スルホニル-ジアゾメタン化合物、スルホン化合物、有機酸エステル化合物、有機酸アミド化合物、有機酸イミド化合物などの中から選ばれる。

【0042】オニウム塩の具体例としては、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、アルソニウム塩、オキソニウム塩等でアルキル基、アルケニル基、アラールキル基、芳香族基、ヘテロ環状基を有するものが挙げられる。これらオニウム塩の対アニオンは、特に限定されず、例えば、硼素酸、砒素酸、燐酸、アンチモン酸、スルホン酸、カルボン酸、あるいはこれらのハロゲン化物が挙げられる。

【0043】ハロゲン化有機化合物の具体例としては、ハロゲン含有オキサジアゾール化合物、ハロゲン含有トリアジン化合物、ハロゲン含有アセトフェノン化合物、ハロゲン含有ベンゾフェノン化合物、ハロゲン含有スルホキサイド化合物、ハロゲン含有スルホン化合物、ハロ

ゲン含有チアゾール化合物、ハロゲン含有オキサゾール化合物、ハロゲン含有トリアゾール化合物、ハロゲン含有2-ピロン化合物、ハロゲン含有脂肪族炭化水素化合物、ハロゲン含有芳香族炭化水素化合物、ハロゲン含有ヘテロ環状化合物、スルフェニルハライド化合物などを挙げることができる。

【0044】さらに、ハロゲン化有機化合物としては、トリス(2, 3-ジブプロモプロピル)ホスフェート、トリス(2, 3-ジブプロモ-3-クロロプロピル)ホスフェート、クロロテトラブプロモエタン、ヘキサクロロベンゼン、ヘキサブプロモベンゼン、ヘキサブプロモシクロドデカン、ヘキサブプロモビフェニル、トリブプロモフェニルアリルエーテル、テトラクロロビスフェノールA、テトラブプロモビスフェノールA、ビス(ブプロモエチルエーテル)テトラブプロモビスフェノールA、ビス(クロロエチルエーテル)テトラクロロビスフェノールA、トリス(2, 3-ジブプロモプロピル)イソシアヌレート、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジブプロモフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシエトキシ-3, 5-ジブプロモフェニル)プロパン; ジクロロジフェニルトリクロロエタン、ベンゼンヘキサクロライド、ペンタクロロフェノール、2, 4, 6-トリクロロフェニル-4-ニトロフェニルエーテル、2, 4-ジクロロフェニル-3'-メトキシ-4'-ニトロフェニルエーテル、2, 4-ジクロロフェノキシ酢酸、4, 5, 6, 7-テトラクロロフサライド、1, 1-ビス(4-クロロフェニル)エタノール、1, 1-ビス(4-クロロフェニル)-2, 2, 2-トリクロロエタノール、エチル-4, 4-ジクロロベンジレート、2, 4, 5, 4'-テトラクロロジフェニルスルフィド、2, 4, 5, 4'-テトラクロロジフェニルスルホンなどが挙げられる。

【0045】キノンジアジド化合物の具体例としては、1, 2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、1, 2-ナフトキノンジアジド-6-スルホン酸エステル、2, 1-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2, 1-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2, 1-ナフトキノンジアジド-6-スルホン酸エステルのごときキノンジアジド誘導体のスルホン酸エステル; 1, 2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホン酸クロライド、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸クロライド、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロライド、1, 2-ナフトキノンジアジド-6-スルホン酸クロライド、2, 1-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸クロライド、2, 1-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロライド、2, 1-ナフトキノンジアジド-6-スルホン酸クロライドのごときキノンジアジド誘導体のスルホン酸クロライドなどが挙げられる。これらの光酸発生

10

20

30

40

50

剤は、単独で、または2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0046】光酸発生剤の量は、アルカリ可溶性脂環式オレフィン重合体100重量部に対して、通常、0.5～20重量部であり、好ましくは1～15重量部、特に好ましくは1～10重量部である。光酸発生剤が少なすぎると、光照射による架橋が不十分となる場合があり、その結果、形成されるパターンが膨潤又は溶解したり、剥離してしまう場合がある。逆に、多すぎると、放射線未照射部でも架橋反応が進行し、その結果、未露光部が溶解せず、パターンが現像できなくなる場合がある。

【0047】さらに本発明の感光性組成物には、ストリーション（塗布すじあと）の防止、現像性の向上等の目的で、界面活性剤を含有させることができる。界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアシルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類；ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアリールエーテル類；ポリオキシエチレンジラウレート、ポリオキシエチレンジステアレート等のポリオキシエチレンジアルキルエステル類等のノニオン系界面活性剤；エフトップEF301、同303、同352（新秋田化成（株）製）、メガファックF171、同F172、同F173（大日本インキ化学工業（株）製）、フロラードFC-430、同FC-431（住友スリーエム（株）製）、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、同SC-101、同SC-102、同SC-103、同SC-104、同SC-105、同SC-106（旭硝子（株）製）等のフッ素系界面活性剤；オルガノシロキサンポリマーKP341（信越化学工業（株）製）、ポリフロノ.57、同95（共栄社油脂化学工業（株）製）等の（メタ）アクリル酸共重合体系界面活性剤が挙げられる。上記界面活性剤は、感光性組成物の固形分100重量部に対して、2重量部以下、好ましくは1重量部以下の量で必要に応じて用いられる。

【0048】本発明の感光性組成物は、耐熱性、耐薬品性を向上する目的で熱酸発生剤を配合することもできる。本発明で用いられる熱酸発生剤は、加熱により酸を発生する物質である。例えば、スルホニウム塩、ベンゾチアゾリウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩のごときオニウム塩が挙げられる。これらの中でも、スルホニウム塩およびベンゾチアゾリウム塩が好ましい。

【0049】スルホニウム塩の具体例としては、4-アセトフェニルジメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-アセトキシフェニルジメチルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、ジメチル-4-（ベンジルオキシカルボニルオキシ）フェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジメチル-4-

（ベンゾイルオキシ）フェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジメチル-4-（ベンゾイルオキシ）フェニルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、ジメチル-3-クロロ-4-アセトキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート等のアルキルスルホニウム塩；ベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、4-アセトキシフェニルベンジルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル-4-メトキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル-2-メチル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル-3-クロロ-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、4-メトキシベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート等のベンジルスルホニウム塩；

【0050】ジベンジル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジベンジル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、4-アセトキシフェニルジベンジルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジベンジル-4-メトキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジベンジル-3-クロロ-4-ヒドロキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、ジベンジル-3-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル-4-メトキシベンジル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート等のジベンジルスルホニウム塩；p-クロロベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、p-ニトロベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、p-クロロベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、p-ニトロベンジル-3-メチル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、3,5-ジクロロベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、o-クロロベンジル-3-クロロ-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート等の置換ベンジルスルホニウム塩；が挙げられる。

【0051】ベンゾチアゾニウム塩の具体例としては、3-ベンジルベンゾチアゾリウムヘキサフルオロアンチモネート、3-ベンジルベンゾチアゾリウムヘキサフルオロホスフェート、3-ベンジルベンゾチアゾリウムテトラフルオロボレート、3-（p-メトキシベンジル）ベンゾチアゾリウムヘキサフルオロアンチモネ-

10

20

30

40

50

ト、3-ベンジル-2-メチルチオベンゾチアゾリウム
ヘキサフルオロアンチモネート、3-ベンジル-5-
クロロベンゾチアゾリウム ヘキサフルオロアンチモネ
ート等のベンジルベンゾチアゾリウム塩が挙げられる。

【0052】これらのうち、4-アセトキシフェニルジ
メチルスルホニウム ヘキサフルオロアルセネート、ベン
ジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム
ヘキサフルオロアンチモネート、4-アセトキシフェニ
ルベンジルメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチ
モネート、ジベンジル-4-ヒドロキシフェニルスルホ
ニウム ヘキサフルオロアンチモネート、4-アセトキ
シフェニルベンジルスルホニウム ヘキサフルオロアン
チモネート、3-ベンジルベンゾチアゾリウムヘキサフ
ルオロアンチモネート等が好ましく用いられる。これら
の熱酸発生剤は、単独であるいは2種以上組み合わせて
用いることができる。

【0053】本発明の感光性組成物には、基板との密着
性を向上させる目的で、密着助剤を含んでいてもよい。
このような密着助剤としては、官能性シランカップリン
グ剤等が挙げられる。該官能性シランカップリング剤の
具体例としては、トリメトキシシリル安息香酸、 γ -メ
タクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリ
アセトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、 γ -イ
ソシアネートプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシ
ドキシプロピルトリメトキシシラン、 β -(3,4-エ
ポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等が
挙げられる。該密着助剤の量は、アルカリ可溶性脂環式
オレフィン重合体100重量部に対して、通常、20重
量部以下、好ましくは0.05~10重量部、特に好ま
しくは1~10重量部である。

【0054】さらに本発明の感光性組成物には、必要に
応じて増感剤、帯電防止剤、保存安定剤、消泡剤、顔
料、染料等を含んでいてもよい。

【0055】増感剤としては、ベンゾフェノン、アント
ラキノ、1,2-ナフトキノ、1,4-ナフトキノ
ン、ベンズアントロン、p, p'-テトラメチルジアミ
ノベンゾフェノン、クロラニルのごときカルボニル化合
物；ニトロベンゼン、p-ジニトロベンゼン、2-ニト
ロフルオレンのごときニトロ化合物；アントラセン、ク
リセンのごとき芳香族炭化水素；ジフェニルジスルフィ
ドのごときイオウ化合物；ニトロアニリン、2-クロロ
-4-ニトロアニリン、5-ニトロ-2-アミノトルエ
ン、テトラシアノエチレンのごとき窒素化合物が挙げら
れる。

【0056】保存安定剤としては、ヒドロキノ、メト
キシフェノール、p-トープチルカテコール、2,6-
ジ-トープチル-p-クレゾールのごときヒドロキシ芳
香族化合物；ベンゾキノ、p-トルキノのごときキ
ノン化合物；フェニル- α -ナフチルアミンのごときア
ミン化合物；4,4'-チオビス(6-トープチル-3

-メチルフェノール)、2,2'-チオビス(4-メチ
ル-6-トープチルフェノール)のごとき硫黄化合物；
が挙げられる。

【0057】本発明の感光性組成物は、上記の各成分を
均一に混合することによって容易に調製することがで
き、通常、適当な溶媒に溶解されて溶液状態で用いられ
る。該溶媒としては、例えば、メタノール、エタノ
ール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類；テト
ラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル類；メチ
ルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート
等のセロソルブエステル類；エチレングリコールモノメ
チルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテ
ル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチ
レングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコ
ールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチ
ルエーテル等のグリコールエーテル類；プロピレングリ
コールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコ
ールプロピルエーテルアセテート等のプロピレングリコ
ールアルキルエーテルアセテート類；

【0058】ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族
炭化水素類；メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、
2-ヘプタノン、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペン
タノン等のケトン類；2-ヒドロキシプロピオン酸エ
チル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、
エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒド
ロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-メトキシプロ
ピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3
-エトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオ
ン酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル等の
エステル類；

【0059】ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-
ピロリドン等の非プロトン性極性溶媒が挙げられる。N
-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミ
ド、N-メチルホルムアニリド、N-メチルアセトアミ
ド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリ
ドン、ジメチルスルホキシド、ベンジリエチルエーテ
ル、ジヘキシルエーテル、アセトニルアセトン、イソホ
ロン、カプロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1
-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安
息香酸エチル、シュウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチ
ル、 γ -ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレ
ン、フェニルセロソルブアセテート等の溶媒を用いるこ
ともできる。これらの溶媒のうち、溶解性および塗膜の
形成のしやすさから、ケトン類、グリコールエーテル類
又はアミド類が好ましく用いられる。

【0060】本発明の感光性組成物は、固形分濃度によ
って特に限定されないが、通常5~40重量%である。
また、上記のようにして調製された感光性組成物溶液
は、フィルタ等を用いて汙過した後、使用に供すること

が好ましい。

【0061】本発明の感光性組成物は、溶液として基板表面に塗布され、加熱により溶媒の除去を受けることによって、塗膜を形成することができる。基板表面への感光性組成物溶液の塗布方法としては、例えばスプレー法、ロールコート法、回転塗布法等の各種の方法を採用することができる。次いでこの塗膜は、加熱(Pre-Bake)される。加熱することによって、溶剤が揮発し、流動性のない塗膜が得られる。加熱条件は、各成分の種類、配合割合等によっても異なるが、通常60～120℃で10～600秒間程度である。

【0062】次に加熱された塗膜に所定パターンのマスクを介して光を照射した後、必要に応じて加熱(Post Exposure Bake)し、現像液により現像し、不要な部分を除去する。Post Exposure Bakeを行うことにより、パターンの再現性が良好になることがある。

【0063】光を照射した後、現像液を用いてパターンを現像する。現像液としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類；エチルアミン、*n*-プロピルアミン等の第一級アミン類；ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン等の第二級アミン類；トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、*N*-メチルピロリドン等の第三級アミン類；ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類；テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の第四級アンモニウム塩；ピロール、ピペリジン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノナン等の環状アミン類のアルカリ類からなるアルカリ水溶液を用いることができる。また上記アルカリ水溶液に、メタノール、エタノール等の水溶性有機溶媒、界面活性剤等を適量添加した水溶液を現像液として使用することもできる。

【0064】現像時間は、通常30～180秒間である。また現像方法はパドル法、液盛り法、ディッピング法等のいずれでもよい。現像後、流水洗浄を行い、圧縮空気や圧縮窒素で乾燥させることによって、基板上の水分を除去し、パターン状被膜が形成される。その後このパターン状被膜に、高圧水銀灯等による光線を全面照射する。続いて、ホットプレート、オーブン等の加熱装置により、所定温度、例えば150～250℃で、所定時間、例えばホットプレート上なら5～30分間、オーブン中では30～90分間加熱処理をすることによって、パターン状架橋被膜を得ることができる。加熱処理は、低酸素雰囲気中、具体的には酸素濃度10ppm以下の雰囲気中で行うことが好ましい。この低酸素雰囲気中での加熱処理は、本発明の感光性樹脂組成物だけでなく、他のアルカリ可溶性脂環式オレフィン重合体を含有する

感光性樹脂組成物にも適用可能である。

【0065】本発明の感光性組成物を硬化させてなるものは、絶縁材料として、例えば、半導体素子、発光ダイオード、各種メモリー類のごとき電子素子や；ハイブリッドIC、MCM、プリント配線基板あるいは電子部品等のオーバーコート材；多層回路基板の層間絶縁膜；液晶ディスプレイの絶縁層などに好適に用いられる。

【0066】

【実施例】以下に、実施例及び比較例を挙げて本発明を具体的に説明する。なお、実施例中、「部」は、特に断りのない限り「重量部」のことである。

＜試験及び評価方法＞

(1) 加水分解率

加水分解後の脂環式オレフィン重合体の変性物の加水分解率は、FT-IRにより測定した。エステル基を有する脂環式オレフィン重合体の加水分解率は、¹H-NMRにより測定した。

(2) 分子量

重量平均分子量(Mw)は、テトラヒドロフランを溶媒とするゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)によるポリスチレン換算値として測定した。

(3) 変性率

脂環式オレフィン重合体主鎖の水素添加率及び脂環式オレフィン重合体のグラフト変性率は、¹H-NMRにより測定した。

(4) 誘電率

JIS C6481に準じて、1MHz(室温)での誘電率(ε)を測定した。

【0067】(5) 耐熱寸法安定性

パターン状薄膜を形成したシリコン基板を220℃のオーブンをを用いて60分間加熱し、加熱前の膜厚に対する加熱後の膜厚の割合が、95%以上の場合を○、90%以上95%未満の場合を△、90%未満の場合を×とした。

(6) 平坦性

1.0μmの段差を有するシリコン酸化膜基板上に、感光性樹脂組成物の溶液を塗布し、次いでこの基板をホットプレート上で200℃で30分間加熱した。この薄膜の最大段差(d)を、接触式の膜厚測定器を用いて測定し、5%>dの場合を○、5%≤dの場合を×として評価した。

(7) 透明性

ガラス基板「コーニング7059」(コーニング製)を用いた以外は上記と同様にして塗膜付きのガラス基板を得た。ついで得られたガラス基板の透過率を、日本分光社製紫外可視近赤外分光光度計(V-570)を用いて400～800nmの波長での最低光線透過率(t)を測定し、95%≤tの場合を○、93%≤t<95%の場合を△、93%>tの場合を×として評価した。

(8) 耐熱変色性

上記の塗膜付きガラス基板を220℃のオーブンで60分間加熱した後、このガラス基板の透過率を上記(7)と同様に測定し、加熱前後の変化率(T)を算出し、5%>Tの場合を○、5%≤T<10%の場合を△、10%≤Tの場合を×として評価した。

【0068】(9)耐溶剤性

パターン状薄膜を形成したガラス基板を70℃のジメチルスルフォキシド中に15分間浸漬して膜厚変化率

(S)を測定し、5%>Sの場合を○、5%≤S<10%の場合を△、10%≥Sの場合を×として評価した。

(10)解像度

ガラス基板上に形成された厚さ3.0μmのパターン状薄膜を走査型電子顕微鏡にて観察し、ライン・アンド・スペースが1:1の線幅で形成されている、最小のパターン寸法(W)が、5μm以下の場合を◎、5μm<W≤10μmの場合を○、10μm<W≤15μmの場合を△、W>15μmの場合を×として評価した。

(11)現像性

解像度として表した最小のパターン寸法について走査型電子顕微鏡にて観察し、スカムや現像残りが全く無い場合を○、それらが有る場合を×として評価した。

【0069】[実施例1]六塩化タングステン、トリイソブチルアルミニウム及びイソブチルアルコールからなる重合触媒と分子量調整剤として1-ヘキセンを用い、公知の方法により8-エチルテトラシクロ[4.4.1.2,5.17,10.0]-3-ドデセン(以下、ETDと略す。)を開環重合した。得られた開環重合体を、各々ニッケルアセチルアセトナートとトリイソブチルアルミニウムの水素添加触媒を用いて水素化し、水素化率が99%以上の開環重合体水素添加物を得た。次いで、オートクレーブ中で開環重合体水素添加物100部、無水マレイン酸200部、及びm-ブチルベンゼン400部とアニソール500部を混合し、135℃に昇温した。この反応容器に、ジクミルパーオキシド20部を10分割し12分間隔で逐次添加した後、さらに3時間反応させた。さらに反応容器中に400部の水を添加し、*

*10時間反応させた。反応液を大量のイソプロパノール中に滴下、凝固、乾燥し、変性ポリマーを得た。変性ポリマーの物性を表1に示す。

【0070】変性ポリマー100部に対して、架橋剤(N,N,N',N',N'',N''-(ヘキサメトキシメチル)メラミン:CYMEL300 三井サイテック社製)20部、酸発生剤(2-ビペロニルビス(4,6-トリクロロメチル)-S-トリアジン:ミドリ化学社製)5部及び界面活性剤(メガファックF172 大日本インキ化学工業社製)0.05部を、混合物量が20重量%となるようにシクロヘキサノンに溶解した。調製した溶液を0.45μmのミリポアフィルターにてろ過し、シリコン基板上、ガラス基板上、および1μmの段差を有するシリコン酸化膜基板上のそれぞれにスピコートした後、90℃にて2分間ホットプレート上でプリベークして、膜厚3.0μmの塗膜を形成した。得られた塗膜付きのシリコン基板上に所定のパターンを有するマスクを置き、波長365nm、光強度5mW/cm²の紫外線を空気中で50mJ/cm²のエネルギー量となるように照射した。照射後に110℃のホットプレート上でPost Exposure Bake処理を2分間行った。次いで0.3wt%のテトラメチルアンモニウム水溶液を用いて、25℃×60秒間の現像処理を行った。その後、超純水でリンス処理を1分間行った。こうしてネガ型のパターンを有する薄膜を形成した。このパターンが形成されたシリコン基板と現像処理をしていない塗膜付きのガラス基板をホットプレート上で200℃で30分間加熱する事により、パターンおよび塗膜のポストベークを行い、パターン状薄膜を形成したシリコン基板、塗膜付きガラス基板、塗膜付きの1μmの段差を有するシリコン酸化膜基板を得た。得られた各種の基板を用いて、誘電率、透明性、耐熱変色性、平坦性、耐熱寸法安定性、耐溶剤性、解像度および現像性を評価し、結果を表2に示した。

【0071】

【表1】

表1

	変性率 [モル%]	重量平均分子量	加水分解率 [%]
実施例1	82	1.2×10 ⁴	約100
実施例2	61	1.2×10 ⁴	約100
実施例3	44	1.2×10 ⁴	約100
実施例4	65	3.8×10 ⁴	約100
実施例5	62	5.6×10 ⁴	約100
実施例6	45	5.6×10 ⁴	約100
実施例7	59	3.3×10 ⁴	約100
実施例8	61	1.2×10 ⁴	約100
比較例1	—	1.6×10 ⁴	96
比較例2	—	1.3×10 ⁴	95

【0072】[実施例2]無水マレイン酸の量を150※50※部、ジクミルパーオキシドの量を15部に変えた以外は

実施例1と同様にして変性ポリマーを得た。この変性ポリマーを用いて実施例1と同様にしてシリコン酸化膜基板等を得た。表1及び表2にその評価結果を示す。

【0073】〔実施例3〕無水マレイン酸の量を80部、ジクミルパーオキシドの量を8部に変えた以外は実施例1と同様にして変性ポリマーを得た。この変性ポリマーを用いて実施例1と同様にしてシリコン酸化膜基板等を得た。表1及び表2にその評価結果を示す。

【0074】〔実施例4〕開環重合時に使用した1-ヘキセンの量を1/10に変えた以外は実施例1と同様にして変性ポリマーを得た。この変性ポリマーを用いて実施例1と同様にしてシリコン酸化膜基板等を得た。表1及び表2にその評価結果を示す。

【0075】〔実施例5〕開環重合時に使用した1-ヘキセンの量を1/20に変えた以外は実施例1と同様にして変性ポリマーを得た。この変性ポリマーを用いて実施例1と同様にしてシリコン酸化膜基板等を得た。表1及び表2にその評価結果を示す。

【0076】〔実施例6〕無水マレイン酸の量を80部、ジクミルパーオキシドの量を8部に変えた以外は実施例1と同様にして変性ポリマーを得た。この変性ポリマーを用いて実施例1と同様にしてシリコン酸化膜基板等を得た。表1及び表2にその評価結果を示す。

【0077】〔実施例7〕開環重合時に使用したETDを、ETD/トリシクロ〔4.3.0.1².5〕デカ-3,7-ジエン〈重量比80/20〉に変えた以外

は、実施例1と同様にして変性ポリマーを得た。この変*

*性ポリマーを用いて実施例1と同様にしてシリコン酸化膜基板等を得た。表1及び表2にその評価結果を示す。

【0078】〔実施例8〕400部の水を、400部のアリルアミンに変えた以外は、実施例2と同様にして変性ポリマーを得た。この変性ポリマーを用いて実施例1と同様にしてシリコン酸化膜基板等を得た。表1及び表2にその評価結果を示す。

【0079】〔比較例1〕8-メチルー8-メトキシカルボニルテトラシクロ〔4.4.0.1².5.1⁷.1⁰〕-3-ドデセンを開環重合し、重量平均分子量が16,000の開環重合体を得た。次いで、該開環重合体を水素添加し、加水分解して、加水分解率96%の加水分解重合体を得た。加水分解重合体を用いて実施例1と同様にしてシリコン酸化膜基板等を得た。表1及び表2にその評価結果を示す。

【0080】〔比較例2〕単量体として8-メチルー8-メトキシカルボニルテトラシクロ〔4.4.0.1².5.1⁷.1⁰〕-3-ドデセンとビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-エン（以下NBと略す）との混合物（80/20モル比）を用いた以外は、比較例1と同様にして、開環重合体の重量平均分子量が13,000、加水分解率が95%の加水分解重合体を得た。加水分解重合体を用いて実施例1と同様にしてシリコン酸化膜基板等を得た。表1及び表2にその評価結果を示す。

【0081】

【表2】

表2

	誘電率 ε	耐熱 寸法 安定性	平坦 性	耐熱 変色	透明 性	耐溶 剤性	解像 度	現像 性
実施例1	2.72	○	○	○	○	○	◎	○
実施例2	2.62	○	○	○	○	○	◎	○
実施例3	2.62	○	○	○	○	○	○	○
実施例4	2.66	○	○	○	○	○	◎	○
実施例5	2.65	○	○	○	○	○	○	○
実施例6	2.61	○	○	○	○	○	△	○
実施例7	2.64	○	○	○	○	○	◎	○
実施例8	2.48	○	○	○	○	○	◎	○
比較例1	2.76	○	○	○	△	△	×	×
比較例2	2.73	○	○	○	△	△	×	×

【0082】表2より、本発明（実施例1～8）は、低誘電特性、耐熱寸法安定性、平坦性、耐熱変色性、透明性、耐溶剤性、解像度及び現像性のいずれの特性においても優れていることがわかる。特に、無水マレイン酸基を1級アミンで分解して得られる重合体を用いた場合（実施例8）では、誘電率が非常に低くなる事がわかる。また、重量平均分子量が40,000以下であって、変性率が60モル%～80モル%の変性重合体を用いると（実施例1、2、4及び7）、変性率が比較的低い変性ポリマーまたは重量平均分子量が比較的高い変性※50

※ポリマー（実施例3及び5）に比べて、解像度が優れていることがわかる。さらに、変性重合体の分子量が10,000程度と低いものは、分子量が高いものに比較して解像度が優れている事がわかる（実施例3と実施例6、実施例4と実施例5の比較）。一方、加水分解重合体を用いた場合（比較例1～2）は、いずれも低誘電特性、耐熱寸法安定性、平坦性、耐熱変色性、透明性、耐溶剤性に優れているが、解像度および現像性に劣ることがわかる。

【0083】

【発明の効果】本発明の感光性組成物は、シリコン基板上などに塗布乾燥し、パターン露光し、その後現像することによって、平坦性、耐熱性、透明性、耐薬品性等の諸性能に優れるとともに、低誘電性に優れた微細なパターン状薄膜を容易に形成することができる。本発明の感光性組成物によって得られる薄膜は、絶縁材料として、

例えば、半導体素子、発光ダイオード、各種メモリー類のごとき電子素子や；ハイブリッド IC、MCM、プリント配線基板あるいは電子部品等のオーバーコート材；多層回路基板の層間絶縁膜；液晶ディスプレイの絶縁層などに好適に用いられる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード ¹ (参考)
C O 8 L 51/08		C O 8 L 51/08	
65/00		65/00	
G O 3 F 7/004	5 0 1	G O 3 F 7/004	5 0 1
7/032		7/032	
H O 1 L 21/027		H O 1 L 21/30	5 0 2 R

F ターム (参考) 2H025 AA00 AA06 AA07 AA08 AA10
 AA20 AB16 AB17 AC01 AD01
 BE00 CB08 CB42 CB52 CC20
 FA03 FA12 FA17
 4J002 BK001 BN051 BN171 CE001
 EB017 EB107 EC037 EE037
 EJ057 EJ067 EN137 EQ037
 ET016 EU167 EU186 EU227
 EV197 EV217 EV237 EV247
 EV297 EV327 EW057 EW177
 FD030 FD146 FD310 GP03

PAT-NO: JP02001188343A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2001188343 A
TITLE: PHOTSENSITIVE RESIN
COMPOSITION
PUBN-DATE: July 10, 2001

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
ODEMURA, JUNJI	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
NIPPON ZEON CO LTD	N/A

APPL-NO: JP11373959
APPL-DATE: December 28, 1999

INT-CL (IPC): G03F007/038 , C08K005/00 ,
C08K005/06 , C08L045/00 , C08L051/06 ,
C08L051/08 , C08L065/00 ,
G03F007/004 , G03F007/032 ,
H01L021/027

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photosensitive resin composition capable of easily forming a micro-patterned thin film excellent in low dielectric property as well as in various properties such as flatness, heat resistance, transparency and chemical resistance.

SOLUTION: The photosensitive resin composition contains an alkali-soluble alicyclic olefin polymer obtained by modifying an alicyclic olefin polymer with a compound having an acid derivative type residue such as an amido or carboxyl group, a crosslinking agent such as an alkocymethylated melamine or an alkoxymethylated glycol uryl and a photo-acid generating agent such as a halogen-containing triazine compound.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO